

金触媒を用いたテトラアリールジインの三連続環化反応によるスピロ架橋フルオレン-フェニレンビニレンの合成

(東工大物質理工¹) ○大内誠也¹・永島 佑貴¹・田中 健¹

Synthesis of Spiro Fluorene-Phenylenevinylenes by Gold-Catalyzed Intramolecular Triple Annulation of Tetraaryldiynes (¹*Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Seiya Ouchi,¹ Yuki Nagashima,¹ Ken Tanaka¹

Cationic gold(I)-catalyzed sequential annulations of simple aryl-diyne or enyne compounds are convenient transformations for the rapid construction of polyaromatic hydrocarbons. In this research, we found the unprecedented cationic gold(I) catalyzed “triple annulation” of easily available tetraaryldiynes to afford spiro fluorene-phenylenevinylenes. After the screening of reaction conditions, we found that a *t*-BuXPhos-AuNTf₂ complex gave the spiro compounds with high yield. With the optimized conditions, a wide variety of spiro fluorene-phenylenevinylenes was synthesized. Experimental and theoretical mechanistic studies revealed that these “triple annulation” reactions proceed through the first and second annulation catalyzed by the cationic gold(I) complex followed by AgNTf₂ or HNTf₂ catalyzed cyclization reaction.

Keywords : Cycloisomerization; Gold; Spiro compounds; Phenylenevinylenes

カチオン性金(I)触媒によるアルキン部位の求電子的活性化を起点とした連続環化反応は、一挙に多環式芳香族化合物を構築可能な有用な反応である。本研究では、容易に合成可能なテトラアリールジインに対しカチオン性金(I)触媒を作用させることで、スピロ架橋フルオレン-フェニレンビニレン骨格を有する化合物を与える三連続環化反応が進行することを見出した。検討の結果、*t*-BuXPhos-AuNTf₂ 錯体を用いた際に目的のスピロ環状化合物が最も高い収率で得られることを明らかとした。また本条件のもとさまざまなスピロ架橋フルオレン-フェニレンビニレンの合成に成功した。さらに、反応機構に関する検討を行った結果、本反応はカチオン性金触媒による二回の環化反応と、続く AgNTf₂ もしくは HNTf₂ によって進行する環化反応を経て進行していることを明らかとした。

